

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(7)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C09D 183/14, 183/08, 185/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/21729 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Dezember 1992 (10.12.92)		
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01233		(74) Anwälte: WEINHOLD, Peter usw. ; Siegfriedstraße 8, D-8000 München 40 (DE).			
(22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juni 1992 (03.06.92)		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.			
(30) Prioritätsdaten: P 41 18 184.0 3. Juni 1991 (03.06.91) DE		(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH [DE/DE]; Universität des Saarlandes, Gebäude 43, Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 27, D-6604 Saarbrücken (DE). KASEMANN, Reiner [DE/DE]; Adenauerstraße 12, D-6676 Mandelbachtal-Ormesheim (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: COATING COMPOSITIONS BASED ON FLUORINE-CONTAINING ANORGANIC POLYCONDENSATES, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE					
(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNGEN AUF DER BASIS VON FLUORHALTIGEN ANORGANISCHEN POLYKONDENSATEN, DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG					
(57) Abstract A coating composition is disclosed based on polycondensates of hydrolyzable compounds in particular of Si, Al, Ti and/or Zr, whereas at least part of the non-hydrolyzable groups linked to these elements contain in average 2 to 30 fluorine atoms linked to aliphatic carbon atoms. A process for producing such coating compositions is also disclosed. The corresponding cured (transparent) coatings are characterized in particular by a very good adherence to various types of substrates, in particular glass, besides an antiadhesive effect with respect to many different materials.					
(57) Zusammenfassung Beschrieben wird eine Beschichtungszusammensetzung auf der Basis von Polykondensaten von hydrolysierbaren Verbindungen von insbesondere Si, Al, Ti und/oder Zr, wobei zumindest ein Teil der an diese Elemente gebundenen nicht-hydrolysierbaren Gruppen durchschnittlich 2 bis 30 an aliphatische Kohlenstoffatome gebundene Fluoratome aufweist. Ein Verfahren zur Herstellung derartiger Beschichtungszusammensetzungen wird ebenfalls beschrieben. Die entsprechenden ausgehärteten (transparenten) Überzüge zeichnen sich neben einer Antihaft-Wirkung gegenüber den verschiedensten Materialien insbesondere durch eine sehr gute Haftung auf den verschiedenartigsten Substraten, insbesondere Glas, aus.					

I.E.DIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CP	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CC	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sovjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MC	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

1

BESCHICHTUNGZUSAMMENSETZUNGEN AUF DER BASIS VON FLUORHALTIGEN ANORGANISCHEN POLYKONDENSATEN, DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungszusammensetzungen auf der Basis von fluorhaltigen anorganischen Polykondensaten sowie deren Herstellung und Verwendung.

Es sind bereits zahlreiche Beschichtungszusammensetzungen
10 bekannt, die auf organisch modifizierten anorganischen Polykondensaten, insbesondere solchen von Si, Al, Ti und Zr, beruhen und die nach entsprechender Härtung zu Überzügen für die verschiedenensten Substrate und mit den unterschiedlichsten vorteilhaften Eigenschaften, z.B. hervorragender Kratzfestigkeit,
15 Flexibilität, Transparenz und/oder Abriebfestigkeit führen. Dennoch lassen diese bekannten Beschichtungssysteme noch Raum für Verbesserungen, insbesondere was deren Antihafteigenschaften gegenüber hydrophilen und oleophilen Substanzen sowie gegen Staub anlangt.

20 Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand demnach darin, eine Beschichtungszusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die neben den hervorragenden Eigenschaften der bereits bekannten Beschichtungssysteme auf der Basis
25 von mit organischen Gruppen modifizierten anorganischen Polykondensaten, insbesondere Transparenz, mechanische Beständigkeit und Abriebfestigkeit, auch ausgezeichnete Antihafteigenschaften gegenüber den unterschiedlichsten Substanzen aufweisen.

30 Erfindungsgemäß wird die obige Aufgabe gelöst durch eine Beschichtungszusammensetzung auf der Basis von Polykondensaten von einer oder mehreren hydrolysierbaren Verbindungen von Elementen M der Hauptgruppen III bis V und der Nebengruppen
35 II bis IV des Periodensystems der Elemente, wobei zumindest ein Teil dieser Verbindungen neben hydrolysierbaren Gruppen A auch nicht-hydrolysierbare kohlenstoffhaltige Gruppen B auf-

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

2

weist und das Gesamt-Molverhältnis von Gruppen A zu Gruppen B in den zugrundeliegenden monomeren Ausgangsverbindungen 10:1 bis 1:2 beträgt, die dadurch gekennzeichnet ist, daß 0,1 (und insbesondere 0,5) bis 100 Mol-% der Gruppen B Gruppen B' sind, die durchschnittlichen 2 bis 30 Fluoratome aufweisen, die an ein oder mehrere aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, die durch mindestens zwei Atome von M getrennt sind.

Die Herstellung derartiger Beschichtungszusammensetzungen lässt sich in der Regel mit den herkömmlichen Verfahren zur Bereitstellung derartiger Beschichtungssysteme nicht zufriedenstellend durchführen, insbesondere wenn transparente Überzüge erhalten werden sollen, da bei der für die Hydrolyse der Ausgangsverbindungen erforderlichen Wasserzugabe die Ausgangsverbindungen mit (fluorierten) Gruppen B' dazu neigen, sich zu entmischen und dadurch zu einem Zweiphasensystem führen, mit dem eine zufriedenstellende homogene Beschichtungszusammensetzung nicht mehr erzielt werden kann. Der vorliegenden Erfindung lag somit auch die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung der obigen Beschichtungszusammensetzung bereitzustellen, bei dem die soeben erwähnten Probleme nicht auftreten.

Demzufolge ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung der oben definierten Beschichtungszusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zunächst alle oder einen Teil der Ausgangsverbindungen ohne Gruppen B' durch Zugabe von Wasser hydrolysiert und vorkondensiert, dann die Ausgangsverbindungen mit den Gruppen B' zugibt und nach Reaktion derselben mit der bereits vorhandenen vorhydrolysierten Ausgangsverbindung bzw. Vorkondensaten durch Zugabe von weiterem Wasser und gegebenenfalls der restlichen Ausgangsverbindungen ohne Gruppen B' die Hydrolyse und Kondensation der anwesenden Spezies bis zum Erhalt eines beschichtungsfähigen Systems weiterführt, wobei die Zugabe der Ausgangsverbindungen mit Gruppen B' erst erfolgt, wenn der Wassergehalt des Systems nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

3

das Gesamtgewicht des Systems ohne gegebenenfalls eingesetztes Lösungsmittel, beträgt und nicht mehr als 50% der theoretisch möglichen Gruppen M-OH im System vorliegen.

5 Beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren werden also zunächst Vorkondensate hergestellt und erst dann werden die fluorierten Ausgangsverbindungen zugesetzt, die dann durch Hydrolyse und Kondensation an diese Vorkondensate gebunden werden und daraufhin bei weiterer Wasserzugabe zu keiner Phasentrennung mehr führen, so daß ein homogenes Beschichtungssystem erhalten werden kann.

Bei den zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung verwendeten hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen handelt es sich vorzugsweise um solche von Si, Al, B, Pb, Sn, Ti, Zr, V und Zn, insbesondere solche von Si, Al, Ti und Zr oder Mischungen davon. Hierzu sei angemerkt, daß selbstverständlich auch andere hydrolysierbare Verbindungen eingesetzt werden können, insbesondere solche von Elementen der Hauptgruppen I und II des Periodensystems (z.B. Na, K, Ca und Mg) und der Nebengruppen V bis VIII des Periodensystems (z.B. Mn, Cr, Fe und Ni). Auch hydrolysierbare Verbindungen der Lanthaniden können eingesetzt werden. Vorzugsweise machen die soeben genannten Verbindungen aber nicht mehr als 20 und insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% der insgesamt eingesetzten (bzw. zugrundeliegenden) hydrolysierbaren monomeren Verbindungen aus.

Beispiele für hydrolysierbare Gruppen A in den Ausgangsverbindungen (die nicht notwendigerweise als monomere Verbindungen, sondern bereits als entsprechende Vorkondensate von Verbindungen eines oder mehrerer der Elemente M eingesetzt werden können) sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₄-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy, z.B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acy-

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

4

loxy, wie z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z.B. Acetyl).

Neben den oben genannten hydrolysierbaren Gruppen A können als weitere ebenfalls geeignete Gruppen erwähnt werden Wasserstoff und Alkoxyreste mit 5 bis 20, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und Halogen- und Alkoxy-substituierte Alkoxygruppen (wie z.B. β -Methoxyethoxy).

Da die hydrolysierbaren Gruppen A im Endprodukt praktisch nicht mehr vorhanden sind, sondern durch Hydrolyse verlorengemacht werden, wobei das Hydrolyseprodukt früher oder später auch in irgendeiner geeigneten Weise entfernt werden muß, sind solche hydrolysierbare Gruppen A besonders bevorzugt, die keine Substituenten tragen und zu Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z.B. niederer Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, n-, i-, sec- und tert-Butanol, führen. Die letztgenannten Gruppen A sind auch deshalb bevorzugt, da sie bei der Hydrolyse den pH-Wert praktisch nicht beeinflussen (im Gegensatz zu z.B. Halogen), was von Vorteil ist, weil der pH-Wert der Reaktionsmischung vor Zugabe der Fluor-haltigen Ausgangsverbindungen vorzugsweise im Bereich von 4 bis 9, insbesondere 5 bis 6,5, liegt und Hydrolyseprodukte, die den pH-Wert merklich aus dem soeben angegebenen Bereich herausverschieben, vorzugsweise durch Zugabe geeigneter Substanzen (Säuren oder Basen) neutralisiert werden.

Die nicht-hydrolysierbaren Gruppen B, die von den Gruppen B' verschieden sind, werden vorzugsweise ausgewählt aus Alkyl (insbesondere C_{1-4} -Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C_{2-4} -Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyl (insbesondere C_{2-4} -Alkinyl, wie Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (insbesondere C_{6-10} -Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten, wie z.B. Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Epoxy, ge-

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

5

benenfalls substituiertes Amino usw. aufweisen können. Die obigen Alkylreste schließen auch die entsprechenden cyclischen und Aryl-substituierten Reste, wie z.B. Cyclohexyl und Benzyl, ein, während die Alkenyl- und Alkinylgruppen ebenfalls cyclisch sein können und die genannten Arylgruppen auch Alkarylgruppen (wie Toly1 und Xylyl) mit einschließen sollen. Besonders bevorzugte nicht-hydrolysierbare Gruppen B sind solche, die über eine (mehrfach) ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung verfügen. In diesem Zusammenhang sind insbesondere zu erwähnen Gruppen, die über einen (Meth)acryloxyrest verfügen, insbesondere einen (Meth)acryloxy-C₁₋₄-alkylrest wie z.B. (Meth)acryloxypropyl. Die Anwesenheit derartiger ungesättigter Gruppen in den entsprechenden Polykondensaten hat den Vorteil, daß nach der Auftragung der Beschichtungszusammensetzung auf ein bestimmtes Substrat eine zweifache Härtung erfolgen kann, nämlich eine thermisch oder photochemisch induzierte Verknüpfung der ungesättigten organischen Reste durch (radikalische) Polymerisation und eine thermische Vervollständigung der Polykondensation (z.B. durch Wasserabspaltung aus noch vorhandenen M-OH-Gruppen).

Erfnungsgemäß wird es demnach bevorzugt, wenn 1 bis 100, insbesondere 5 bis 85 und besonders bevorzugt 20 bis 70 Mol-% der Gruppen B (inklusive der Gruppen B') mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindung aufweisen.

Insbesondere bei Verbindungen, die im Vergleich zu Siliciumverbindungen bei der Hydrolyse sehr reaktiv sind (z.B. Al-Verbindungen, aber auch Verbindungen von Zr und Ti) kann es sich empfehlen, die entsprechenden Ausgangsverbindungen in komplexierter Form einzusetzen, um eine spontane Ausfällung der entsprechenden Hydrolysate nach Wasserzugabe zu vermeiden. Als Komplexbildner eignen sich insbesondere organische (gegebenenfalls ungesättigte) Carbonsäuren (wie z.B. Acrylsäure und Methacrylsäure), β-Diketone (z.B. Acetylaceton) und β-Carbo-

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

6

nylcarbonsäureester (wie z.B. Acetessigsäureethylester). Es können aber auch alle anderen auf diesem Gebiet bekannten Komplexbildner eingesetzt werden, wobei es in der Regel sogar ausreicht, die zu hydrolysierende Verbindungen (z.B. Aluminiumverbindung) in Mischung mit dem Komplexbildner einzusetzen.

Erfnungsgemäß wird es bevorzugt, wenn das Gesamtolverhältnis von Gruppen A zu Gruppen B in allen Ausgangsverbindungen (einschließlich der fluorierten) 5:1 bis 1:1 und insbesondere 10 4:1 bis 2:1 beträgt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich dieses Verhältnis auf monomere Ausgangsverbindungen bezieht, d.h. bei eingesetzten Vorkondensaten entsprechend umgerechnet werden muß.

15 Konkrete Beispiele für nicht-fluorierte Silicium-Ausgangsverbindungen (d.h. Verbindungen ohne Gruppen B') für die Herstellung der erfundungsgemäßen Beschichtzungszusammensetzung sind die folgenden:

20 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{O-n- oder i-C}_3\text{H}_7)_4$
 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, SiCl_4 , HSiCl_3 , $\text{Si}(\text{OOCCCH}_3)_4$
 $\text{CH}_3\text{-SiCl}_3$, $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SiCl}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{-Cl}$.

25 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOH}$,
 $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OOCCCH}_3)_3$

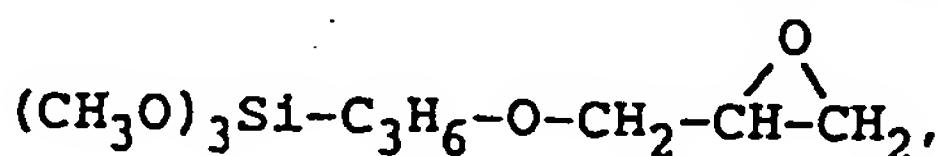
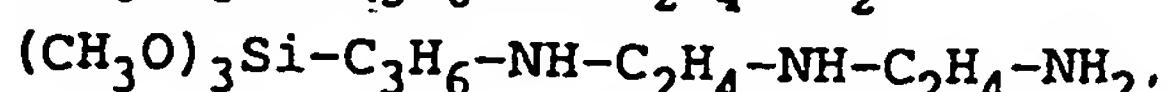
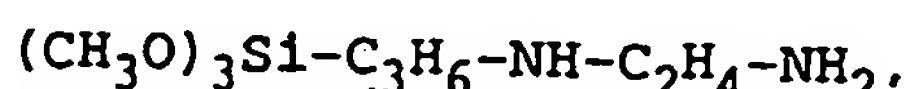
30 $\text{CH}_2=\text{CH-SiCl}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OOCCCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

35 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si-(CH}_2)_4\text{-NH}_2$,
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Si-CH}_2\text{-NH}_2$,
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-C}_3\text{H}_6\text{-CN}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-C}_4\text{H}_8\text{-SH}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-C}_6\text{H}_{12}\text{-SH}$,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-C}_3\text{H}_6\text{-SH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-C}_3\text{H}_6\text{-SH}$.

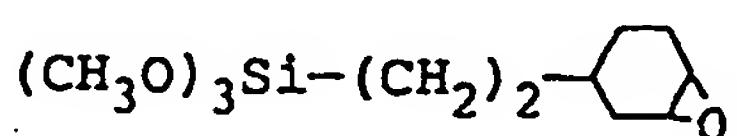
WO 92/21729

PCT/EP92/01233

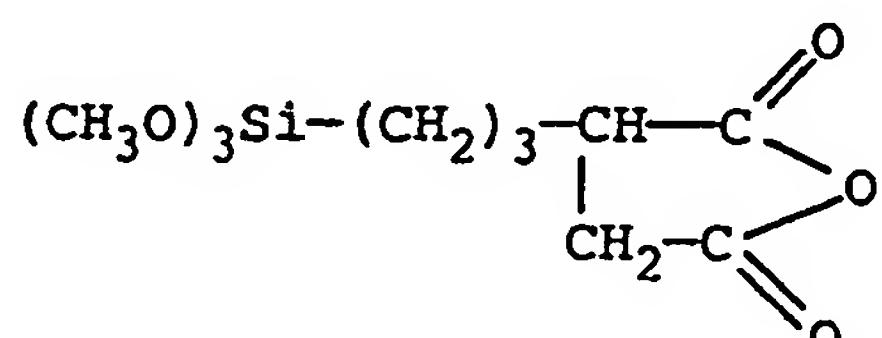
7



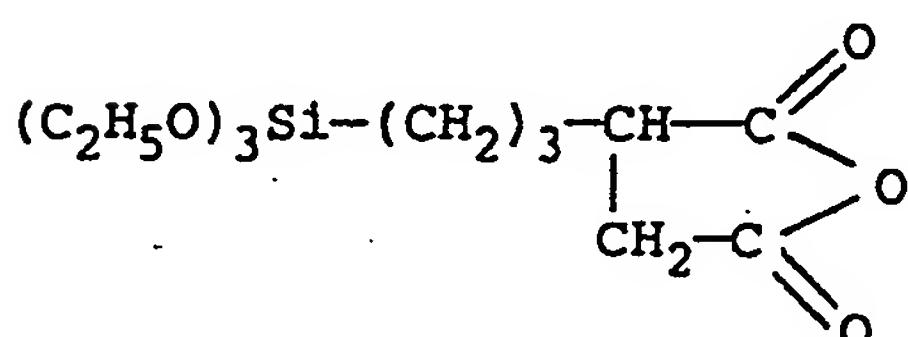
5



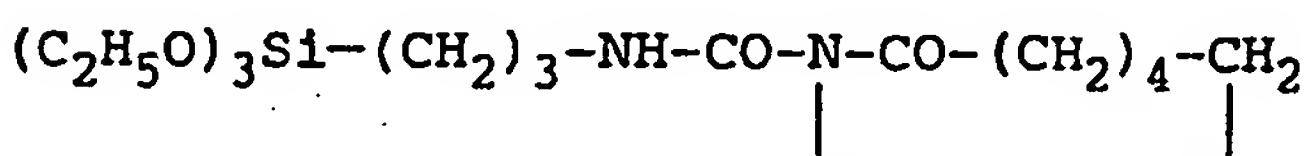
10



15



20



Diese Silane lassen sich nach bekannten Methoden herstellen;

vgl. W. Noll "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Wie bereits oben erwähnt, lassen sie die erfindungsgemäß einsetzbaren Siliciumverbindungen ganz oder teilweise in Form von Vorkondensaten einsetzen, d.h. Verbindungen, die durch teilweise Hydrolyse der entsprechenden monomeren Verbindungen, entweder allein oder im Gemisch mit hydrolysierbaren Verbindungen anderer Elemente M, wie sie weiter unten noch näher beschrieben werden, entstanden sind. Derartige, im Reaktionsmedium vorzugsweise lösliche Oligomere können geradkettige oder cyclische niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z.B. 2 bis 100 (z.B. 2 bis 20), insbesondere 6 bis 10, sein.

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

8

Erfnungsgemäß bevorzugt eingesetzte Aluminiumverbindungen weisen die allgemeine Formel

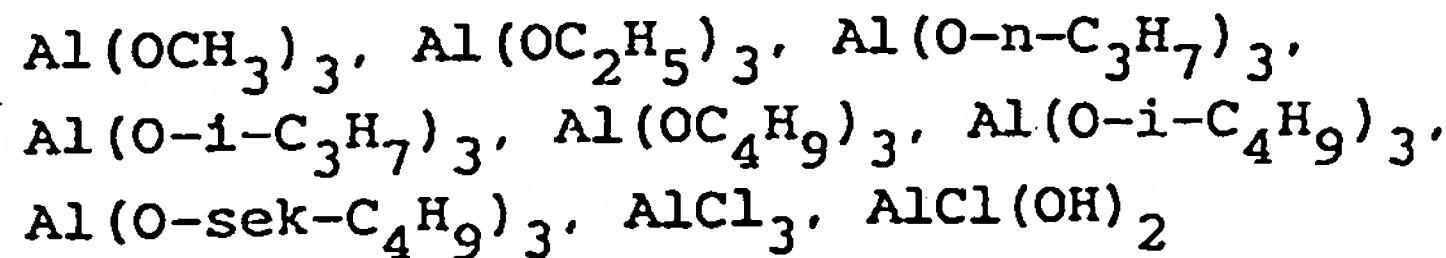


5 auf, in der die Reste X, die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus Halogen, Alkoxy, Alkoxycarbonyl und Hydroxy. Hinsichtlich der näheren (bevorzugten) Definition dieser Reste kann auf die eingangs gemachten Ausführungen verwiesen werden.

10

Besonders bevorzuge Aluminium-Ausgangsverbindungen sind die Aluminiumalkoxide und, in eingeschränktem Maße, auch die Aluminiumhalogenide. In diesem Zusammenhang können als konkrete Beispiele genannt werden:

15



20

Bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen, wie z.B. Aluminium-sek-butylat und Aluminium-isopropylat, werden besonders bevorzugt. Analoges gilt auch für die übrigen erfundungsgemäß einsetzbaren hydrolysierbaren Verbindungen.

25

Geeignete hydrolysierbare Titan- und Zirkoniumverbindungen, die erfundungsgemäß eingesetzt werden können, sie z.B. solche der allgemeinen Formel

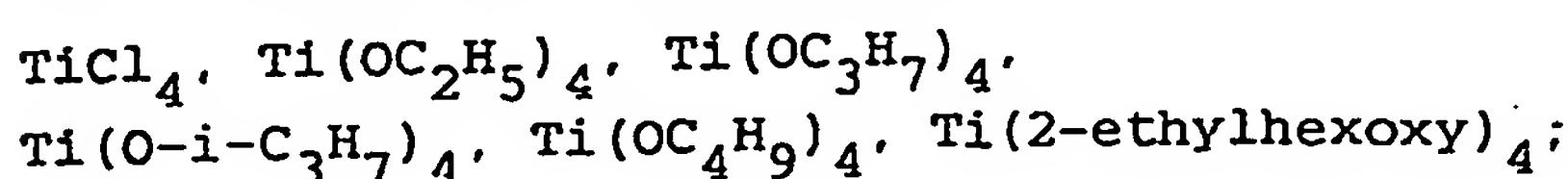


30

in der M' Ti oder Zr bedeutet und X wie oben definiert ist. R steht für eine nicht-hydrolysierbare Gruppe A der eingangs definierten Art und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 4, besonders bevorzugt 4.

Konkrete Beispiele für erfundungsgemäß einsetzbare Zirkonium- und Titanverbindungen sind die folgenden:

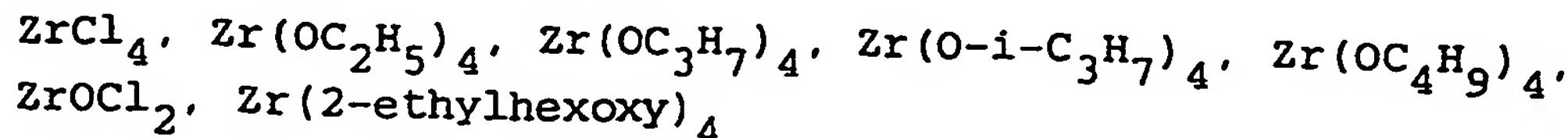
35



WO 92/21729

PCT/EP92/01233

9



Weitere hydrolysierbare Verbindungen, die erfindungsgemäß (vorzugsweise in untergeordnetem Maß) eingesetzt werden können, sind z.B. Bortrihalogenide und Borsäureester (wie z.B. BCl_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ und $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$), Zinntetrahalogenide und Zinn-tetraalkoxide (wie z.B. SnCl_4 und $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$) und Vanadylverbindungen, wie z.B. VOCl_3 und $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$.

10

In den erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen können alle, zumindest jedoch 0,1 Mol-% der an die Elemente M gebundenen nicht-hydrolysierbaren Gruppen B Gruppen B' sein, die im Durchschnitt 2 bis 30 Fluoratome aufweisen, welche an ein oder mehrere aliphatische (einschließlich cycloaliphatische) Kohlenstoffatome gebunden sind, die durch mindestens zwei Atome von M getrennt sind. Vorzugsweise sind 1 bis 50 und insbesondere 2 bis 30 Mol-% der Gruppen B Gruppen B', wobei ein besonders bevorzugter Prozentsatz im Bereich von 5 bis 25 Mol-% liegt.

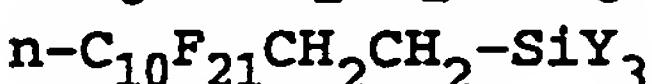
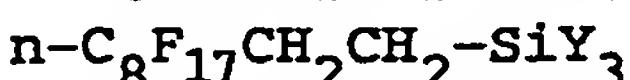
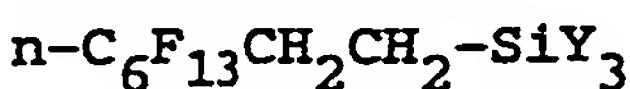
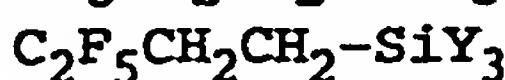
Vorzugsweise enthalten die Gruppen B' im Durchschnitt 5 bis 25 und insbesondere 8 bis 18 Fluoratome, die an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, wobei diejenigen Fluoratome nicht berücksichtigt sind, die gegebenenfalls in anderer Weise, z.B. an aromatische Kohlenstoffatome, gebunden sind (z.B. im Falle von C_6F_4). Bei der fluorhaltigen Gruppe B' kann es sich auch um einen Chelatliganden handeln. Ebenso ist es möglich, daß sich ein oder mehrere Fluoratome an einem Kohlenstoffatom befinden, von dem eine Doppel- oder Dreifachbindung ausgeht. Da die Gruppen B' nur im Durchschnitt zwei entsprechende Fluoratome aufweisen müssen, können auch Gruppen B' eingesetzt werden, die über nur 1 Fluoratom verfügen, wenn gleichzeitig genügend Gruppen B' vorhanden sind, die mehr als 2 Fluoratome aufweisen.

WO 92/21729

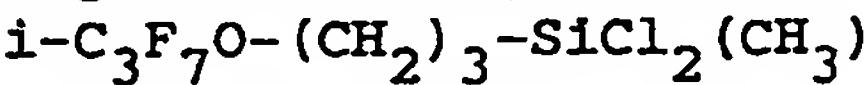
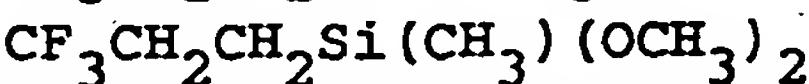
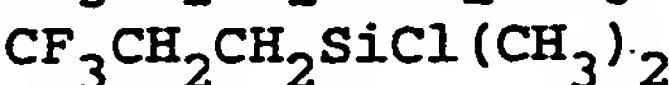
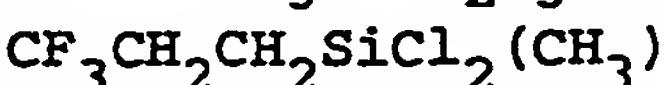
PCT/EP92/01233

10

Insbesondere im Hinblick auf die Zugänglichkeit der entsprechenden Ausgangssubstanzen werden als Ausgangsverbindungen mit Gruppen B' Siliciumverbindungen bevorzugt. Konkrete Beispiele für derartige Siliciumverbindungen, die zum größten Teil auch im Handel erhältlich sind, sind die folgenden:



(Y = OCH_3 , OC_2H_5 oder Cl)



20 Insbesondere wenn sich unter den Gruppen B in den Polykondensaten der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung solche mit ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen befinden, enthält die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung

25 vorzugsweise auch einen Katalysator für die thermische und/oder photochemisch induzierte Härtung der auf ein geeignetes Substrat aufgetragenen Beschichtungszusammensetzung. Insbesondere bevorzugt ist die Zugabe eines Photopolymerisationsinitiators. Als Photoinitiatoren können z.B. die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure® 500

(1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure®-Typ; Darocur® 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dime-

30 35

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

11

thoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzyldimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberon.

5 Als gegebenenfalls eingesetzte thermische Initiatoren kommen u.a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete Beispiele für derartige thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.
10

Die obigen Initiatoren werden der Beschichtungszusammensetzung in üblichen Mengen zugegeben. So kann beispielsweise einem Lack, der 30 bis 50 Gew.-% Feststoff enthält, Initiator in einer Menge von z.B. 0,5 bis 2 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge) zugesetzt werden.
15

Wenn eine photochemische oder thermische Härtung von ungesättigten Gruppen B in den Polykondensaten beabsichtigt wird, kann es sich auch als zweckmäßig erweisen, der Beschichtungszusammensetzung organische ungesättigte Verbindungen zuzusetzen, die dann mit diesen ungesättigten Gruppen der Polykondensate copolymerisieren können. Beispiele für derartige ungesättigte organische Verbindungen sind Styrol, Acrylsäure, Methacrylsäure und entsprechende Derivate (z.B. Ester, Amide, Nitrile) der soeben genannten Säuren.
20
25

Derartige Verbindungen können auch teil- oder perfluoriert sein (z.B. C_nF_xCOOH mit n = 1-20). Ebenso können Verbindungen eingesetzt werden, die über (per)fluorierte Gruppen verfügen, welche während der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung mit Gruppen B reagieren und dabei Gruppen B' liefern (z.B. durch Reaktion von S-H- oder N-H-Gruppen mit Hexafluorpropenoxid oder durch Polymerisieren von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen (erst) beim Ansäuern der bereits aufgetragenen Beschichtungszusammensetzung).
30
35

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

12

Wie bereits oben erwähnt kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung in der Regel nicht dadurch erfolgen, daß man die zu hydrolysierenden und kondensierenden Ausgangsverbindungen mischt und daraufhin Wasser in geeigneter Weise zugibt, da in diesem Fall die hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen mit Gruppen B' gewöhnlich zu einer Phasenseparation führen und dadurch keine zufriedenstellende Beschichtungszusammensetzung mehr erhalten werden kann.

Erfindungsgemäß wird demgemäß zunächst eine Hydrolyse und Vorkondensation ohne Beteiligung der Ausgangsverbindungen mit Gruppen B' durchgeführt und erst danach werden die letztgenannten Verbindungen der Mischung zugefügt, wodurch überraschenderweise keine Phasentrennung mehr auftritt. Danach kann die Hydrolyse und Polykondensation weitergeführt werden, indem man weiteres Wasser und gegebenenfalls weitere Ausgangsverbindungen ohne Gruppen B' zufügt. Die Umsetzung wird dann in an sich bekannter Weise durchgeführt, bis ein beschichtungsfähiges System erhalten wird.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Beschichtungszusammensetzung ist es wichtig, daß bei Zugabe der Ausgangsverbindungen mit Gruppen B' der Gehalt an freiem Wasser im System 5 Gew.-%, insbesondere 3,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 Gew.-% nicht überschreitet und daß maximal nur 50% der theoretisch möglichen Gruppen M-OH vorliegen. Um sicherzustellen, daß sich die obigen Parameter tatsächlich in dem soeben beschriebenen Rahmen bewegen, kann z.B. vor Zugabe der fluorhaltigen Ausgangsverbindungen eine Titration (z.B. nach Karl Fischer) und/oder eine spektroskopische Bestimmung (z.B. mittels ²⁹Si-NMR) durchgeführt werden.

Wie bereits erwähnt, kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung mit Ausnahme des Zugabezeitpunkts der fluorierten Ausgangsverbindungen in auf diesem Gebiet üblicher Art und Weise erfolgen. Werden am Anfang

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

13

(praktisch) ausschließlich (bei der Hydrolyse relativ reaktionsträge) Siliciumverbindungen eingesetzt, kann die Hydrolyse in den meisten Fällen dadurch erfolgen, daß man der oder den zu hydrolysierenden Siliciumverbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen (siehe unten), Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt (vorzugsweise unter Rühren) und die resultierende Mischung daraufhin einige Zeit (einige Minuten bis einige Stunden) röhrt. Bei Anwesenheit der reaktiveren Verbindungen von z.B. Al, Ti und Zr empfiehlt sich in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers. Unabhängig von der Reaktivität der anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse in der Regel bei einer Temperatur nicht über 50°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 30°C bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Prinzipiell muß kein Lösungsmittel eingesetzt werden, insbesondere dann, wenn es sich bei den hydrolysierbaren Gruppen A um solche handelt, die bei der Hydrolyse zur Bildung von (niederen) Alkoholen, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol führen. Andernfalls (z.B. bei Verwendung von Halogensilanen) sind geeignete Lösungsmittel z.B. die soeben genannten Alkohole sowie Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether wie Diethylether und Dibutylether und THF, aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Toluol), Ester wie Essigsäureethylester, und insbesondere Butoxyethanol. Selbstverständlich kann ein Lösungsmittel auch eingesetzt werden, wenn die Hydrolyse ausschließlich zu (niederen) Alkoholen als Nebenprodukt führt.

Bezüglich der insgesamt für die Hydrolyse zu verwendenden Wassermenge sei bemerkt, daß es besonders bevorzugt ist, wenn das Molverhältnis von gesamtem zugegebenem Wasser zu hydrolysierbaren Gruppen A in allen eingesetzten Ausgangsverbindungen im Bereich von 1:1 bis 0,3:1, insbesondere 0,7:1 bis 0,5:1 liegt.

35

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Beschichtzungszusammensetzung kann entweder als solche oder nach

WO 92/21729**PCT/EP92/01233**

14

teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels bzw. des während der Reaktion gebildeten Lösungsmittels (z.B. der durch Hydrolyse der Alkoxide entstandenen Alkohole) oder aber nach Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels zwecks Viskositätsniedrigung auf ein geeignetes Substrat aufgebracht werden.

Insbesondere wenn die Herstellung des Lacks ohne Lösungsmittel und unter Wasserzugabe im unteren Teil des erfindungsgemäß bevorzugten Bereichs erfolgte, kann es erforderlich sein, die Beschichtungszusammensetzung vor dem Auftragen mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel zu verdünnen. Für diesen Zweck besonders geeignet sind Toluol, Essigester, THF, Glycolsäurebutylester, Butoxyethanol, Ethylenglycolmono- und -diethylether und Mischungen derselben. Wird die Beschichtungszusammensetzung mit einem Lösungsmittel verdünnt, so liegt das Mengenverhältnis von Lack zu Lösungsmittel vorzugsweise im Bereich von 1:0,5 bis 1:2.

Ist die Aushärtung der Beschichtungszusammensetzung durch Bestrahlung beabsichtigt, so muß der Beschichtungszusammensetzung vor der Auftragung noch ein Photoinitiator zugesetzt werden (siehe oben). Vorzugsweise wird ein Initiator auch zugesetzt, wenn die Aushärtung auf thermischem Wege erfolgen soll.

Spätestens vor der Verwendung des Lacks können diesem gegebenenfalls noch übliche Lack-Additive zugegeben werden, wie z.B. Färbemittel, Füllstoffe, Oxidationsinhibitoren, Verlaufsmittel, UV-Absorber und dergleichen.

Die gegebenenfalls (und vorzugsweise) mit einem Initiator und gegebenenfalls den obigen Additiven versehene Beschichtungszusammensetzung wird dann auf ein geeignetes Substrat aufgebracht. Für diese Beschichtung können übliche Beschichtungsverfahren Verwendung finden, z.B. Tauchen, Fluten, Ziehen, Gießen, Schleudern, Spritzen oder Aufstreichen. Besonders

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

15

bevorzugt werden erfindungsgemäß das Ziehen, Spritzen und Schleudern. Vor der Härtung wird die aufgetragene Beschichtungszusammensetzung vorzugsweise (bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur) getrocknet. Bevorzugte Schichtdicken (im gehärteten Zustand) liegen bei 1 bis 100, insbesondere 5 bis 30 µm.

Nach der gegebenenfalls vorgenommenen Trocknung kann die auf das Substrat aufgebracht Beschichtungszusammensetzung abhängig von der Art bzw. Anwesenheit eines Initiators thermisch und/oder durch Bestrahlung (z.B. mit einem UV-Strahler, einem Laser, usw.) in an sich bekannter Weise gehärtet werden.

Im Falle der thermischen Härtung liegen die Härtungstemperaturen vorzugsweise bei mindestens 50°C, insbesondere mindestens 90°C. Die maximale Härtungstemperatur wird u.a. auch von der thermischen Belastbarkeit des zu beschichtenden Substrats bestimmt. Im Falle von Glas oder Metallen können Härtungstemperaturen bis zu 350°C verwendet werden. Vorzugsweise werden jedoch Härtungstemperaturen von 200°C und insbesondere 180°C nicht überschritten. Die Härtungszeit beträgt in der Regel 1 bis 2 Stunden.

Als zu beschichtende Substrate eignen sich insbesondere Glas, Keramik, Metall, Kunststoffe und Papier. Als Beispiele für Metalle seien z.B. Kupfer, Aluminium, Messing, Eisen und Zink genannt. Unter den Polymeren verdienen insbesondere transparente Polymere wie Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polyacrylate, aber auch Polyethylenterephthalat Erwähnung.

Die mit den erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen erhältlichen Überzüge zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie transparent und mechanisch widerstandsfähig sind und darüber hinaus eine Antihaftwirkung gegenüber den verschiedensten Materialien zeigen, die derjenigen von Beschichtungen auf der Basis von Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid etc. ebenbürtig oder sogar überlegen ist. Während jedoch z.B. PTFE

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

16

auf Materialien wie Glas praktisch nicht haftet, zeigen die erfindungsgemäß erhältlichen Überzüge eine sehr gute Haftung nicht nur auf Glas (insbesondere wenn in den nicht ausgehärteten Beschichtungszusammensetzungen noch größere Anteile an 5 M-OH Gruppen vorhanden sind), sondern auch auf Kunststoffen und Metallen (die gegebenenfalls in geeigneter Weise, z.B. durch Korona-Behandlung, vorbehandelt sein können).

10 Insbesondere unter Berücksichtigung der guten Haftung auf Glas eignen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen insbesondere zur Beschichtung von Gläsern, bei denen eine schmutz-, wasser- und ölabweisende Oberfläche besonders wünschenswert ist, z.B. für die Beschichtung von (insbesondere Außen-) Spiegeln von Kraftfahrzeugen, aber auch z.B. von Windschutzscheiben.

15 Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

BEISPIEL 1

20 1 Mol 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) wird 1 Stunde bei 50°C in 3 Mol Methanol mit 1,5 Mol bidestilliertem Wasser umgesetzt. Nach Kühlen unter 0°C werden 0,1 bis 0,3 Mol Zirkoniumtetrapropylat, entweder als solches oder zusammen mit 0,1 bis 0,6 Mol Methacrylsäure, zugegeben. Nach 1,5 Stunden werden 25 nach Kontrolle des Wassergehalts bis zu 0,6 Mol bidestilliertes Wasser zugegeben und es wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu diesem Basislack werden unter Rühren variable Mengen 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluoroctyltriethoxysilan gegeben, worauf die Reaktionsmischung mindestens 2 Stunden lang bei Raumtemperatur umgesetzt wird. Die Konzentration an Fluorsilan beträgt 30 dabei 0,01 bis 0,25 Mol Fluorsilan pro Mol MEMO.

Zum Beschichten von Substraten, beispielsweise Glas, werden dem so erhaltenen Lack 0,5 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% 35 Photoinitiator zugesetzt. Die Wahl des Photoinitiators orientiert sich am Emissionsspektrum der verwendeten UV-Lampen, die zum Aushärten der Schicht benutzt werden. Bei UV-

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

17

- Lampen, die Strahlung im Bereich von 254 nm aussenden, wird als Photoinitiator z.B. Irgacure[®] 184 (Ciby-Geigy) eingesetzt. Der so erhaltene Lack kann mit Membranfiltern von 0,2 bis 0,8 µm Porenweite filtriert werden. Als Beschichtungsarten eignen sich z.B. Rakeln, Tauchen, Spritzen und Schleudern, wobei zur Einstellung optimaler lacktechnischer Parameter (beispielsweise der Viskosität) wasserlösliche Lösungsmittel wie Butanol zugesetzt werden können.
- Die Aushärtung des aufgebrachten Lacks erfolgt in einem zweistufigen Prozeß, nämlich zunächst durch Bestrahlung mit UV-Licht, um die Polymerisation der vorhandenen ungesättigten organischen Gruppen zu bewirken. Zu diesem Zweck werden die beschichteten Substrate mit einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 2 m/min, vorzugsweise 1 m/min, unter 1 oder 2 UV-Röhren mit je 1000 Watt Leistung durchgefahren, wonach der Lack fetttrocken ist. Die zweite Stufe des Aushärtens besteht aus einem 1-stündigen Ausheizen bei 130°C in einem Umlufttrockenschrank. (Die Lackhärtung kann aber auch ausschließlich durch Strahlung oder ausschließlich thermisch erfolgen.)

BEISPIEL 2

Es wird analog zu Beispiel 1 verfahren, aber statt $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ wird $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ eingesetzt.

25

BEISPIEL 3

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, aber unter Verwendung von Gemischen der in den Beispielen 1 und 2 verwendeten fluorierten Verbindungen in beliebigen Mengenverhältnissen.

BEISPIEL 4

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, aber als fluorierte Verbindung wird $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ eingesetzt.

WO 92/21729**PCT/EP92/01233**

18

BEISPIEL 5

1 Mol MEMO wird mit 1,5 Mol H_2O versetzt und die resultierende Mischung wird danach 12 bis 50 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 0,01 bis 0,25 Mol eines der in den obigen Beispielen eingesetzten fluorierten Silane zugegeben. Nach Zugabe von 0,5 Mol H_2O pro Mol durch das Fluorsilan eingeführte Ethoxygruppe wird solange gerührt, bis die Lösung homogen ist (ca. 10 Minuten). Anschließend werden 0,1 bis 0,3 Mol Zirkoniumtetrapropylat, entweder als solches oder in Mischung mit 0,1 bis 0,6 Mol Methacrylsäure, zugegeben, woran sich die Zugabe von bis zu 2 Mol H_2O pro Mol eingesetztes Zirkoniumtetrapropylat anschließt. Die resultierende Mischung wird dann noch etwa 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der so hergestellte Lack wird analog Beispiel 1 zur Beschichtung von Glas, Polycarbonat, Polyacrylat, Polymethylmethacrylat und Polyethylenterephthalat eingesetzt.

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

19

PATENTANSPRÜCHE

1. Beschichtungszusammensetzung auf der Basis von Polykondensaten von einer oder mehreren hydrolysierbaren Verbindungen mindestens eines Elements M aus den Hauptgruppen III bis V und den Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente, wobei zumindest ein Teil dieser Verbindungen neben hydrolysierbaren Gruppen A auch nicht-hydrolysierbare kohlenstoffhaltige Gruppen B aufweist und das Gesamt-Molverhältnis von Gruppen A zu Gruppen B in den zugrundeliegenden monomeren Ausgangsverbindungen 10:1 bis 1:2 beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß 0,1 bis 100 Mol-% der Gruppen B Gruppen B' sind, die durchschnittlich 2 bis 30 Fluoratome aufweisen, die an ein oder mehrere aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, die durch mindestens zwei Atome von M getrennt sind.
5
2. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elemente M aus Si, Al, B, Pb, Sn, Ti, Zr, V und Zn, insbesondere Si, Al, Ti und Zr, oder
10 Mischungen dieser Elemente ausgewählt sind.
15
3. Beschichtungszusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Gruppen A zu Gruppen B 5:1 bis 1:1 und insbesondere 4:1 bis 2:1 beträgt.
20
4. Beschichtungszusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 50, insbesondere 2 bis 30 und besonders bevorzugt 5 bis 25 Mol-% der Gruppen B Gruppen B' sind.
25
5. Beschichtungszusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Gruppen B' durchschnittlich 5 bis 25 und insbesondere 8 bis 18 Fluoratome an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, die durch mindestens zwei andere Atome, vorzugsweise Kohlenstoffatome, von M getrennt sind.
30
35

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

20

6. Beschichtungszusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 100, insbesondere 5 bis 85 und besonders bevorzugt 20 bis 70 Mol-% der Gruppen B (inklusive der Gruppen B') mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindung aufweisen und vorzugsweise ausgewählt sind aus Acryloxyalkyl und Methacryloxyalkylgruppen.
- 10 7. Beschichtungszusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere bei Anwesenheit von hydrolysierbaren Al-, Ti- und/oder Zr-Verbindungen ein Teil der Gruppen B einen Komplex mit dem entsprechenden M bildet, wobei die komplexbildenden Gruppen vorzugsweise ausgewählt sind aus gegebenenfalls fluorierten und/oder gegebenenfalls ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren, β -Diketonen und β -Carbonylcabonsäureestern.
- 15 8. Beschichtungszusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem einen Photoinitiator enthält.
- 20 9. Beschichtungszusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem eine oder mehrere radikalisch polymerisierbare Kohlenstoffverbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus Styrol, Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivaten, enthält.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst alle oder einen Teil der Ausgangsverbindungen ohne Gruppen B' durch Zugabe von Wasser hydrolysiert und vorkondensiert, dann die Ausgangsverbindungen mit den Gruppen B' zugibt und nach Reaktion derselben mit den bereits vorhandenen Vorkondensaten durch Zugabe von weiterem Wasser und gegebenenfalls den restlichen Ausgangs-

WO 92/21729

PCT/EP92/01233

21

verbindungen ohne Gruppen B' die Hydrolyse und Kondensation der anwesenden Spezies bis zum Erhalt eines beschichtungsfähigen Systems weiterführt, wobei die Zugabe der Ausgangsverbindungen mit Gruppen B' erst erfolgt,
5 wenn der Wassergehalt des Systems nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Systems ohne gegebenenfalls eingesetztes Lösungsmittel, beträgt und nicht mehr als 50% der theoretisch möglichen M-OH Gruppen im System vorliegen.

10

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 90 und vorzugsweise mindestens 95 Mol-% der hydrolysierbaren Gruppen A in den Ausgangsverbindungen Alkoxygruppen, insbesondere C₁₋₄-Alkoxygruppen und besonders bevorzugt Methoxy und Ethoxy sind.

15

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Ausgangsverbindungen um solche von Si, gegebenenfalls in Kombination mit Verbindungen von Al und/oder Zr und/oder Ti handelt.

20

13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt des Systems vor der Zugabe der Ausgangsverbindungen mit Gruppen B' nicht größer als 3,5 und insbesondere nicht größer als 2 Gew.-% ist.

25

14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von gesamtem zugegebenen Wasser zu hydrolysierbaren Gruppen A in allen eingesetzten Ausgangsverbindungen 1:1 bis 0,3:1, insbesondere 0,7:1 bis 0,5:1 beträgt.

30

35

WO 92/21729**PCT/EP92/01233**

22

15. Verwendung der Beschichtungszusammensetzung nach irgend-einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Beschichtung von Glas, Keramik, Metall, Kunststoffen und Papier, insbesondere zur Beschichtung von Außen- und Innenspiegeln von Kraft-fahrzeugen.

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP92/01233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.: 5 C09D183/14; C09D183/08; C09D185/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.: 5 C09D; C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,3 836 815 (HOFMANN, KLAUS) 26 July 1990 see claims 1-5,14,18 see page 4, line 31 - line 35 see page 7, line 59 - page 8, line 7 -----	1,1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 84, No. 10, 8 March 1986, Columbus, Ohio, US; abstract No. 61446F, ABE AKIRA: "coatings for prevention of contamination" page 113; see abstract -----	1

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "B" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 2 18 September 1992 (18.09.92)	Date of mailing of the international search report 29 September 1992 (29.09.92)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9201233
SA 60254**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The numbers are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 18/09/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3836815	26-07-90	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 92/01233

Internationales Aktenzeichen

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int. Kl. 5 C09D183/14; C09D183/08; C09D185/00

II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete

Recherchierte Mindestpräzisierung⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Kl. 5	C09D ;	C08G

Recherchierte nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	DE, A, 3 836 815 (HOFMANN, KLAUS) 26. Juli 1990 siehe Ansprüche 1-5, 14, 18 siehe Seite 4, Zeile 31 - Zeile 35 siehe Seite 7, Zeile 59 - Seite 8, Zeile 7 ---	1, 1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 10, 8. März 1986, Columbus, Ohio, US; abstract no. 61446F, ABE AKIRA: 'coatings for prevention of contamination' Seite 113 ; siehe Zusammenfassung	1

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2

18. SEPTEMBER 1992

Abschlußdatum des internationalen Rechercheberichts

29. 09. 92

Internationale Recherchebehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevoilichtigten Beauftragten

DEPIJPER R. D.C.

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9201233
SA 60254

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilie der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

18/09/92

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3836815	26-07-90	Keine	-----

EPO FORM P023